BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DER CHROMONE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

an der

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

von

ALEXANDER SCHÖNBERG
aus Bonn a./Rh.

Tag der Promotion: ~~13.~~ 16. April 1919.

Berlin 1919
Buchdruckerei von Arthur Scholem
SW 19, Beuthstraße 6

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Berlin.

Referenten:

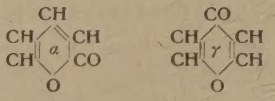
Prof. Dr. Beckmann, Prof. Dr. Gabriel.

Meiner lieben Mutter!

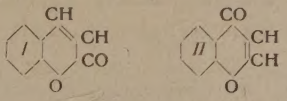
Allgemeiner Teil.

Heterozyklische Verbindungen, deren Ring aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom besteht, sind in großer Anzahl bekannt, besonders sind diejenigen Verbindungen, die um ein Sauerstoffatom reicher sind, das direkt gebunden an ein Kohlenstoffatom des Ringes ist, in den letzten Jahren gründlichst untersucht worden. Man nennt diese Verbindungen Pyrone, sie haben die empirische Formel $C_5H_4O_2$.

Die Pyrone zerfallen in zwei Klassen, in α-Pyrone und in γ-Pyrone:



Kuppelt man die Pyrone mit einem Benzolring, so kommt man zu zwei kondensierten Systemen, den Cumarinen (I), wenn man von α-Pyronen, zum Chromon (II), wenn man von γ-Pyronen ausgeht:



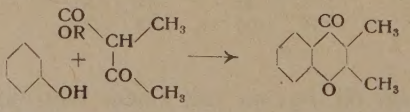
Es hat sich gezeigt, daß eine sehr große Anzahl der natürlichen Farbstoffe Chromone sind, und im Jahre 1901 konnte Kostanecki feststellen, daß besonders das Flavon ein Chromon ist, von dem eine sehr große Anzahl der natürlich vorkommenden Farbstoffe sich ableitet. Das Flavon ist ein Körper, den man sich aus dem Chromon dadurch entstanden

denken kann, daß man das Wasserstoffatom in Stellung 2 durch einen Benzolrest ersetzt.[2])

Wir sind jedoch bei der Gewinnung der Chromone nicht darauf angewiesen, ob diese in der Natur vorkommen, sondern sie sind durch eine Anzahl Methoden synthetisch darstellbar. Zahlreiche Forscher haben auf diesem Gebiet gearbeitet; zu erwähnen sind besonders: Stanislaus von Kostanecki und Schüler, Nagai und Tahara, Ruhemann und von Auwers.

Im Jahre 1913 gelang es Petschek und Simonis, auf eine neue einfache Weise Chromone darzustellen. H. von Pechmann und C. Duisberg hatten 1883 gefunden,[4]) daß man durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Azetessigester und Phenole ein Methylcumarin erhalten kann, und es war ihnen und einer Reihe anderer Forscher dadurch gelungen, zu substituierten Cumarinen zu gelangen, daß sie substituierte Azetessigester und substituierte Phenole verwandten.

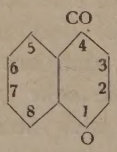
Petschek und Simonis wiesen nach, daß man statt zu Cumarinen zu gelangen, die den Cumarinen isomere Chromone erhalten kann, wenn man die konz. Schwefelsäure bei der Kondensation durch Phosphorpentoxyd ersetzt. Auf diese Weise wurde 2-3-Dimethyl-Chromon dargestellt:



Seit dieser Zeit sind von Simonis und seinen Schülern eine große Anzahl von Chromonen und deren Derivate dargestellt worden, und der Genannte hat auch mich veranlaßt, seine Untersuchungen auf diesem Gebiet fortzusetzen. Ich möchte Herrn Professor Simonis auch an dieser Stelle für

---

[2]) Die Bezifferung des Chromonskeletts ist in der Literatur nicht einheitlich. Sie erfolgt hier in dieser Weise:



[4]) Ber. 16. 2119. (1883.)

seine Anregungen und Unterstützungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

In dieser Arbeit wurde die Verwendbarkeit der Synthese in bezug auf folgende Kondensationen untersucht:

1. Symmetrisches Xylenol und Benzoylessigester.
2. α-Naphthol und Benzoylessigester.
3. β-Naphthol und Benzoylessigester.
4. β-Naphthol und Chlorazetessigester.
5. β-Naphthol und Diazetessigester.
6. α-Thionaphthol und Benzoylessigester.
7. β-Thionaphthol und Benzoylessigester.
8. β-Thionaphthol und Azetessigester.
9. β-Thionaphthol und Methylazetessigester.

Von den auf diese Weise erhaltenen Chromonen wurden eine Anzahl Derivate dargestellt.

Allgemein ist zu erwähnen, daß sich die Kondensationen in Analogie mit den bisher bekannten vollziehen. Nur bei der Kondensation von Diazetessigester mit β-Naphthol erhält man ein anderes Chromon, als das nach Analogie erwartete.

Was die Ausbeute der Kondensation betrifft, so ist zu bemerken, daß sie sehr wechselt. In einem Fall (Kondensation von β-Naphthol und Benzoylessigester) hatte ich die gute Ausbeute von 50 %, im allgemeinen hatte ich aber mit ganz außerordentlich schlechten Ausbeuten zu kämpfen und erreichte im Durchschnitt kaum 1 % der Theorie; besonders unangenehm erwies es sich, daß ich bei den meisten Kondensationen ein Oel erhielt, aus dem sich zwar Kristalle ausschieden, die man aber nicht dadurch erhalten konnte, daß man das Oel auf Ton strich, da dasselbe nicht eintrocknete und nicht aufgesogen wurde. Man kann vielmehr aus dem Oel die Kristalle nur durch ein sehr umständliches Verfahren der fraktionierten Lösung erhalten und verfährt wie folgt: Das Oel wird mit Aether überschichtet und die beiden Phasen durcheinandergerührt, dabei löst sich das Oel im Aether und die im Aether schwer löslichen Chromone bleiben zum Teil zurück. Aus der ätherischen Lösung wird jetzt der Aether verjagt, das Oel in der Kälte während einiger Tage sich selbst überlassen und dann nach der eben beschriebenen Methode

aufs neue mit Aether behandelt. Dies wird so oft wiederholt, bis sich keine Kristalle mehr abscheiden. Was die Reinigung der aus dem Oel erhaltenen Kristalle anbetrifft, so ist zu bemerken, daß sich die Chromone im allgemeinen durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln selbst bei Anwendung von Tierkohle nicht ganz farblos erhalten lassen.

Bei der Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel zum Umkristallisieren fand ich, daß Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,49 sehr gute Dienste leistet. Zur Reinigung der ausgeschiedenen Kristalle arbeitet man wie folgt:

Die Chromonkristalle werden in soviel siedender Bromwasserstoffsäure gelöst, daß bei Erkalten der Lösung keine Kristalle auskristallisieren. Das Chromon selbst bleibt also beim Erkalten gelöst, nur das anhaftende Oel scheidet sich entweder in Gestalt von Flocken aus, oder schwimmt als solches oben auf der bromwasserstoffsauren Lösung und kann von ihr durch Filtrieren und Trennen im Scheidetrichter geschieden werden. Die bromwasserstoffsaure Lösung wird jetzt mit dem achtfachen Volumen Wasser versetzt, dabei fallen sofort die Chromone als Kristalle aus, oder es fällt ein Oel aus, das sich in der Kälte in wenigen Stunden in vollkommen farblose Kristalle umwandelt. Das Chromon wird abfiltriert und mit Wasser gründlich nachgewaschen, es ist dann vollkommen rein.

Als besonderer Vorteil dieser Arbeitsweise ist zu erwähnen, daß man aus den unreinen Kristallen das Chromon vollkommen rein in fast quantitativer Ausbeute erhält, da in stark verdünnter Bromwasserstoffsäure die Chromone in der Kälte praktisch unlöslich sind.

Die schlechten Ausbeuten zwangen mich, ständig durch Aenderung der Temperatur, der Erhitzungsdauer und Mengenverhältnisse der Phenole und Ester an einer Verbesserung der Ausbeute zu arbeiten, besonders da ich durch den durch den Krieg hervorgerufenen Mangel an P_2O_5 gezwungen war, aufs äußerste mit diesem kondensierenden Mittel zu sparen. In den im spez. Teil im einzelnen ausgeführten Methoden der Reaktionen ist das Optimum der äußeren Bedingungen angegeben. Es bleibt zu erwähnen, daß es unmöglich ist, dadurch eine erhöhte Ausbeute zu erhalten, daß man von mehr Ausgangsmaterial ausgeht, als in dieser

Arbeit bei den einzelnen Kondensationen angegeben ist. Begründet wird dies dadurch, daß es unmöglich ist, bei Verwendung von mehr Ausgangsmaterial als angegeben das zähe Reaktionsgemenge genügend stark durchzurühren.

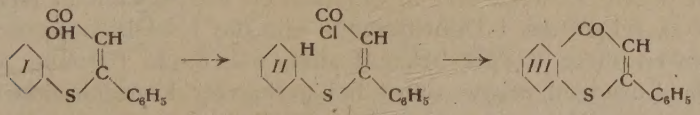
Thiochromone.

Die Thiochromone zerfallen in drei Klassen. Die erste Klasse umfaßt diejenigen Thiochromone, die dadurch entstehen, daß das Sauerstoffatom des Pyronringes durch Schwefel ersetzt wird. Diese Körper nennt man 1-Thiochromone.

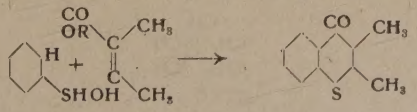
1-Thiochromone lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Zuerst dargestellt werden sie von Ruhemann,[6]) zwar gelang ihm nicht die Darstellung von 1-Thiochromonen selbst, sondern die des Phenylderivats, des 1-Thioflavon. Der Aufbau erfolgte in folgender Weise:

Phenylpropiolsäureäthylester wurde mit Thiophenolnatrium gepaart und hierdurch der β-Phenylmerkaptozimtsäureester erhalten. Dieser Ester wurde zur freien Säure (I) verseift, auf diese Säure ließ er Phosphorpentachlorid und darauf Aluminiumchlorid einwirken und erhielt so über das Säurechlorid (II) durch Ringschluß das 1-Thioflavon (III).

Der Mechanismus der Reaktion wird durch folgendes Schema erläutert:



Simonis und Elias[7]) ist es gelungen, die 1-Thiochromone und deren Derivate in viel einfacherer Weise darzustellen, und zwar durch Kupplung von Thiophenolen mit β-Ketonsäureestern unter Einwirkung von Phosphorpentaoxyd. Auf diese Weise wurde das 1-Thio-2, 3-Dimethylchromon dargestellt, und zwar aus Methylazetessigester und Thiophenol:



---

[6]) Ber. 47. 119. (1914.)

[7]) Ber. 49. 768.

Ganz anders werden die 4-Thiochromone dargestellt, die die zweite Klasse der Thiochromone bilden. Diese kann man bisher nur aus den Chromonen erhalten, indem man auf sie Phosphorpentasulfid einwirken läßt. Auch diese Reaktion verdanken wir Simonis und Elias.[8])

Die dritte Klasse der Thiochromone umfaßt die Dithiochromone, die dadurch entstehen, daß sowohl der Karbonylsauerstoff des Pyronringes, als auch der Ringsauerstoff selbst durch Schwefel ersetzt wird. Bisher war nur ein Dithiochromon bekannt, und zwar das von Simonis und Elias entdeckte 2, 3-Dimethyl-1, 4-Dithiochromon.

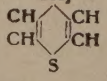
Die Forscher stellten diesen Körper dar, indem sie auf die soeben beschriebene Weise 2, 3-Dimethyl-1-Thiochromon herstellten und auf diesen Körper Phosphorpentasulfid einwirken ließen.

Was die chemische Eigenschaft der Thiochromone anbetrifft, so ist zu sagen, daß sich die Thiochromone von den Chromonen wenig unterscheiden. Gemeinsam ist beiden Körperklassen die Fähigkeit, Oxime zu bilden, sich verseifen zu lassen und dank ihrer Restvalenzen Salze und Säuren zu addieren.

Dagegen unterscheiden sie sich in physikalischer Hinsicht, und zwar durch ihr Lichtabsorptionsvermögen, sowohl was die festen Körper, als auch was ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln anbelangt. Während alle Chromone in festem Zustand und in organischen Lösungsmitteln farblos sind, zeigen die 4-Thiochromone und die 1, 4-Dithiochromone, soweit diese Körper bekannt sind, irisierende Färbung, und die Lösungen zeigen selbst bei geringerer Konzentration des gelösten Körpers leuchtende Farbentöne.

Von allen drei Klassen der Thiochromone wurden von mir Vertreter dargestellt.

Dabei gelang mir der Nachweis, daß wir — ganz im Gegensatz zu der bisherigen Anschauung[9]) — in dem Penthiophenring



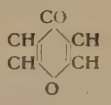
[8]) Ber. 49. 768.

[9]) Simonis: „Die Chromone", S. 124.

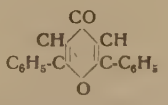
einen Fluoresphor haben; es gelang mir, eine Reihe stark fluoreszierender 1-Thiochromonderivate darzustellen.

Richard Meyer[10]) hat in seiner systematischen Zusammenfassung darauf hingewiesen, daß die Fluoreszenz der organischen Körper bedingt ist durch die Anwesenheit gewisser Molekulargruppen.

Diese Gruppen nennt er fluorophore Gruppen oder Fluorophore. So ist in den Fluoranen, Xanthonen und Chromonen der Pyronring der Fluorophor. Als Fluorophore wurden bisher folgende Ringe angenommen: Der Pyron-, Azin-, Oxazin- und Thiazinring, nach dieser Arbeit muß man auch den Penthiophenring zu den Fluorophoren hinzuzählen. Allerdings fluoreszieren nicht alle Körper, die den Penthiophenring enthalten. Schon Meyer (s. Note 10) wies darauf hin, daß die Anwesenheit des Fluoresphors allein nicht genügt, um Fluoreszenz zu erzeugen, sondern daß es nötig ist, daß der Körper neben dem eigentlichen Fluoresphor gewisse andere Molekulargruppen enthält. Meyer zeigt dies an folgendem Beispiel:

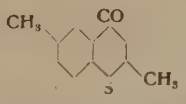


Pyron
fluoresziert nicht

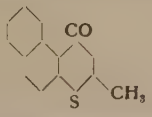


aa-Diphenyl-Pyron
fluoresziert

Ganz ähnliche Erfahrungen machte ich bei dem Penthiophenring:



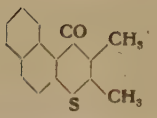
2, 6-Dimethyl-1-Thiopyron fluoresziert nicht.



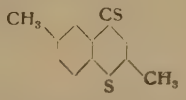
2-Methyl-1-Thionaphthochromon fluoresziert.

---

[10]) Zeitschrift für phys. Chemie 24. 468. (1897.)



2, 3-Dimethyl-1-Thionaphthochromon fluoresziert schwach.



2, 6-Dimethyl 1, 4-Dithiochromon fluoresziert.

Additionsprodukte der Chromone.

Die Eigenschaft der Chromone, mit organischen und anorganischen Säuren, anorganischen Salzen und organischen Basen wohlcharakterisierte Verbindungen einzugehen, ist in den letzten Jahren, seitdem die Chromone nach der Methode von Simonis und Petschek leicht darstellbar sind, von mehreren Seiten ausgiebig untersucht worden, besonders haben Simonis und Rechenberg[11]) und Simonis und Elias[12]) auf diesem Gebiet gearbeitet.

Von den genannten Forschern sind eine größere Anzahl salzsaure und bromwasserstoffsaure Salze dargestellt worden, die man in zwei Gruppen einteilen kann. Die erste Gruppe umfaßt diejenigen Salze, die kristallwasserfrei kristallisieren und dadurch zustande kommen, daß ein Molekül eines Chromons mit einem Molekül Halogenwasserstoffsäure zusammentritt.

Die Verbindungen der anderen Gruppen sind dadurch charakterisiert, daß zwei Moleküle des Chromons und zwei Moleküle Wasser und einem Molekül Halogenwasserstoffsäure sich vereinigen.

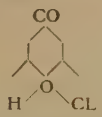
Diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie, mit Wasser in Berührung gebracht, sofort das Wasser und die Salzsäure abspalten; welche Abspaltung auch bei längerer Berührung mit feuchter Luft eintritt.

Ueber den molekularen Bau dieser Additionsverbindungen herrscht noch Ungewißheit.

---

[11]) Diss. Universität Berlin 1916.
[12]) Ber. 48. 1499. (1915.)

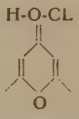
Collie und Tickle[13]) geben dem wasserfreien Additionsprodukt folgende Struktur:



Collie[14]) ist später für folgende Strukturformel eingetreten:

Von anderer Seite[15]) hat man sich dafür eingesetzt, folgendes Strukturbild anzunehmen:

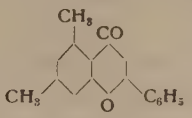
Kendall[16]) nimmt an, daß die Reaktion zwischen den Chromonen und den Halogenwasserstoffsäuren eine Ionenreaktion ist. Nach ihm haben die salzsauren Salze folgende Formel:



Bei den salzsauren Hydraten ist die Schwierigkeit, eine allen Anforderungen genügende Strukturformel aufzustellen, noch schwerer.

Von mir wurden einige neue salzsaure und bromwasserstoffsaure Salze dargestellt.

Kondensation von Benzoylessigester mit symmetrischem Xylenol zu 5,7-Dimethylflavon.

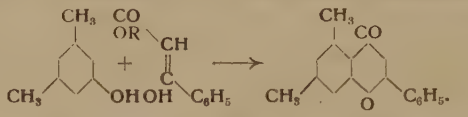


---

13) Soc. 75. 715.
14) Soc. 85. 973.
15) Gomberg und Cone Ann. 370. 196.
16) Soc. 36. 1222.

Methylflavone sind in großer Anzahl bekannt, sie sind von Ruhemann[17]) nach der von ihm gefundenen Methode dargestellt, also z. B.: Das 5-Methylflavon aus ν-m-Kresoxyzimtsäure, das 7-Methylflavon aus denselben Grundstoffen, das 8-Methylflavon aus ν-o-Kresoxyzimtsäure.

Jedoch sind noch keine Dimethylflavone bekanntgeworden. Diese lassen sich nach der Methode von Simonis und Petschek darstellen; so ist mir die Synthese des 5,7-Dimethylflavons aus symmetrischem Xylenol und Benzoylessigester geglückt. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Kondensation von β-Naphthol und Benzoylessigester zu β-Naphthoflavon.

Ruhemann[18]) hat das β-Naphthoflavon zuerst beschrieben und die Verbindung nach seiner mehrfach erwähnten Methode aus Natrium-β-naphtholat und Phenylpropiolsäureester über den Ester der Naphthozimtsäure erhalten.

Ich stellte dieses Flavon nach der Methode von Simonis und Petschek durch Kondensation von β-Naphthol und Benzoylessigester dar.

Die Kondensation verläuft nach folgendem Schema:

Bemerkenswert an dieser Reaktion ist die ganz ungewöhnlich gute Ausbeute von 50 %.

Ueber die Oximierbarkeit von β-Naphthoflavon.

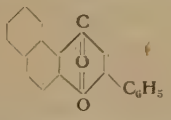
Ein Hauptunterschied zwischen den Chromonen und den ihnen isomeren Cumarinen besteht darin, daß die Chromone Oxime bilden können, die Cumarine aber nicht, jedoch ist diese Regel nicht ohne Ausnahme, schon Kostanecki wies darauf hin, daß die von ihm dargestellten Flavone mit Hydroxylamin nicht reagieren. Ich habe gefunden, daß

---

[17]) Ber. 46. 2188. (1913.)
[18]) Ber. 47. 120. (1914.)

β-Naphthoflavon in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Kostanecki mit Hydroxylamin nicht reagiert.

Die theoretische Deutung der nicht Oximierbarkeit der Flavone bietet Schwierigkeiten. Sie wird von einer Seite auf „Sterische Hinderung" zurückgeführt, von anderer Seite wird bestritten, daß die Flavone überhaupt eine Ketongruppe haben, und verteidigt eine Oxoniumformel der Flavone. Demnach hätte das β-Naphthoflavon folgende Formel:



Eine Entscheidung kann nach dem heutigen Stand der Wissenschaft nicht getroffen werden.

Darstellung labiler Chlor-Additionsprodukte an β-Naphthoflavon.

Daß Chromone labile Additionsverbindungen mit Jod bilden können, ist bekannt und systematisch von George Barger und Walter William Starling untersucht worden.[19]) Die Forscher erhielten diese labilen Additionsverbindungen nach zwei Methoden: Entweder sie lösten den Körper in Alkohol und versetzten diese Lösung mit einer wässerigen Jod-Jodkaliumlösung, oder sie versetzten die alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischer Jodlösung und gaben Wasser hinzu. Die erhaltenen Additionsverbindungen zeichneten sich durch violette Farbe aus und waren ihrer Natur nach entweder Mischkristalle von Jod und dem Ausgangskörper, oder amorphe Additionsverbindungen, die die Komponenten in variablen Verhältnissen enthielten.

Da die Forscher aus dieser Additionsfähigkeit von Jod interessante theoretische Folgerungen zogen, schien es mir nicht unwichtig, zu untersuchen, ob Chromone auch mit Chlor zu labilen Verbindungen zusammentreten könnten und ob die eigentümliche Erscheinung des Pleochroismus sich auch bei ihnen zeigen würde. Als Ausgangsmaterial wählte ich das β-Naphthoflavon, das sich nach der von mir beschriebenen Methode bequem und in sehr guter Ausbeute herstellen läßt.

---

[19]) Journal of the chemical Soc. 107. (1915 I). 711.

Da es eine Chlorverbindung, die der Jod-Jodkaliumverbindung entspricht, nicht gibt, so mußte ich nach einer anderen Methode suchen.

Ich löste β-Naphthoflavon in PCl_3 unter Kochen auf, engte die Lösung ein und kühlte ab. Nach dieser Methode war es möglich, schön gefärbte voluminöse Massen aus den klaren Lösungsmitteln zur Abscheidung zu bringen, die, je nachdem man lange oder kurze Zeit gekocht hat, und ob man wenig oder viel PCl_3 angewandt hat, gelb, braun, ziegelrot oder leuchtend violette Farbe hatten.

Da bei der Art meiner Darstellung die Möglichkeit bestand, daß der abgeschiedene Körper phosphorhaltig wäre, so wurde er in dieser Hinsicht untersucht, jedoch erwiesen die Analysen die Abwesenheit von Phosphor. Weiter war es möglich, daß das PCl_3 chlorierend oder substituierend auf das Naphthoflavon gewirkt hätte. Ich konnte jedoch zeigen, daß dies nicht der Fall sein konnte, da aus dem ausgeschiedenen getrockneten Körper sich das Chlor leicht durch Alkohol in der Kälte entfernen ließ. Dabei blieb Naphthoflavon kristallin zurück, während sich der Alkohol gelb färbte. Diese Reaktion tritt augenblicklich ein, mit der Schnelligkeit einer Ionenreaktion; sie wäre unmöglich, wenn PCl_3 auf β-Naphthoflavon so gewirkt hätte, daß sich Chlor unter Auflösung einer Doppelbindung angelagert hätte, oder wenn PCl_3 substituierend gewirkt hätte. Wir müssen daher die voluminöse, stark gefärbte, amorphe Masse als sehr labile Additionsverbindungen von Chlor an β-Naphthoflavon ansehen.

Darstellung von α-Naphthoflavon aus α-Naphthol und Benzoylessigester.

Im Gegensatz zu dem β-Naphthoflavon ist das α-Naphthoflavon schon auf verschiedene Weise dargestellt worden.

Von Kostanecki[20]) hat Benzoldehyd mit 2-Azeto-α-Naphthol gepaart und aus dem Dibromid des Kondensats durch Verseifen α-Naphthoflavon dargestellt.

Ghosh[21]) hat α-Naphthoflavon als 2-Phenyl-1,4-α-Naphthopyron beschrieben und diesen Körper aus α-Naphthol und Benzoylazetonitril erhalten.

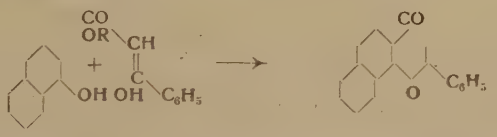
---

[20]) Ber. 31. 707. (1898.)

[21]) Soc. 109. 122.

Ruhemann[22]) hat das α-Naphthoflavon durch Anlagerung von Natrium-α-Naphtholat an Phenylpropiolsäureester dargestellt, er erhielt auf diese Weise den Ester der Naphthozimtsäure. Der Ester wurde durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in das α-Naphthoflavon verwandelt.

Ich erhielt das Naphthoflavon nach der Methode von Simonis und Petschek durch Kondensation von α-Naphthol mit Benzoylessigester. Die Reaktion verlief nach folgendem Schema:



Kondensation von β-Naphthol und α-Chlorazetessigester zu 2-Methyl-3-Chlor-β-Naphthochromon.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Chromone zerfallen in zwei Klassen: Die erste Klasse umfaßt die Chromone, bei denen das Halogen in den Benzolkern getreten ist, zur zweiten Klasse gehören die Chromone, die im Pyronring ein Halogen enthalten.

Zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten des Chromons waren bisher zwei Methoden bekannt.

Nach der ersten Methode wurden halogensubstituierte Phenole mit Azetessigester bzw. seinen halogenfreien Derivaten nach der Methode von Simonis und Petschek[23]) durch Phosphorpentaoxyd zusammengekuppelt. Nach dieser Methode sind eine Anzahl Chromone dargestellt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Halogen im Benzolkern sitzt.

Die zweite Methode zur Darstellung von halogensubstituierten Chromonen besteht darin, daß man auf das Chromon bzw. seine Derivate Halogen einwirken läßt. Nach dieser Methode haben Simonis und Herovici[24]) gearbeitet und zwar nach zwei verschiedenen Methoden:

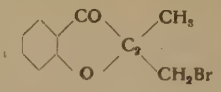
---

[22]) Ber. 47. 120. (1914.)
[23]) H. Schuhmann, Diss. Universität Berlin 1916.
[24]) Ber. 50. 646. (1917.)

1. Einwirkung von Halogen auf Chromone in Benzollösung bei 80° im offenen Kolben (unter Rückfluß).

2. Einwirken von Halogen in Schwefelkohlenstoff unter Druck bei 140°.

Es wurden dabei nur Körper erhalten, bei denen das Halogen in die Seitenkette des Pyrons eingetreten war. Also Körper, die nach Art des Monobrom-2,3-Dimethylchromon gebaut sind:

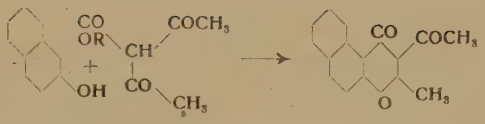


Die Methode hat den Nachteil, daß es sehr schwer und teilweise unmöglich ist, für die nach dieser Methode dargestellten halogensubstituierten Chromone die richtige Strukturformel aufzustellen, selbst wenn ihre empirische Formel bekannt ist. Die Schwierigkeit besteht darin, festzustellen, an welches C-Atom das Halogenatom getreten ist.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und um zu Chromonen zu gelangen, über deren Struktur keinerlei Zweifel herrschen konnte, habe ich versucht, dadurch zu Chromonen zu gelangen, die im Pyronkern halogenhaltig sind, daß ich nicht auf die fertigen halogenfreien Chromone Halogene einwirken ließ, sondern indem ich zum Aufbau der Chromone halogenhaltige Ketonsäuren verwandte. Frühere Versuche auf diesem Gebiete waren ohne Erfolg. Ich arbeitete mit β-Naphthol und α-Chlorazetessigester und erhielt das 2-Methyl-3-Chlor-β-Naphthochromon. Die Synthese erfolgt nach folgendem Schema:

Kondensation von Diazetessigester und β-Naphthol unter Essigsäure-Abspaltung zu 2-Methyl-β-Naphthochromon.

Die Kondensation des Diazetessigesters und β-Naphthols sollte nach Analogie mit dem Azetessigester in folgender Weise verlaufen:



also zum 2-Methyl-3-Azetyl-β-Naphthochromon führen.

Das Analysenresultat zeigte aber

für $C_{16}H_{12}O_2$ Ber. C 76,17% H 4,7 %
Gef. C 79,80% H 4,95%

daß unmöglich der gesuchte Körper sich gebildet haben konnte.

Bei der Untersuchung, in welcher Richtung der Körper reagiert haben konnte, ergab sich, daß das Analysenresultat sehr gut auf einen anderen Körper passen konnte, auf 2-Methyl-Naphthochromon.

$C_{14}H_{12}O_2$ Ber. C 80,00% H 4,86%
Gef. C 79,80% H 4,95%

Es hätte sich dann folgende Reaktion vollzogen:

Dieser Körper ist vor einigen Monaten von Budowski[27]) und Simonis dargestellt worden, die ihn durch Kondensation von β-Naphthol und (Methyl)Azetessigester erhielten.

Um sicher zu gehen, daß der von mir erhaltene Körper mit dem von Budowski und Simonis erhaltenen übereinstimmt, wurden Proben beider Substanzen gemischt, die Abwesenheit der Schmelzpunkterniedrigung ergab ihre Identität.

Nachdem so der Mechanismus der Reaktion geklärt war, wurde versucht, die Abspaltung der Essigsäure dadurch zu verhindern, daß man die Temperatur der Reaktion verringerte. Der Erfolg war ein negativer. Obwohl bis 75° heruntergegangen wurde, bei welcher Temperatur der bei der Kondensation erhaltene Kuchen kaum mehr rührbar ist, trat doch keine Aenderung im Resultat ein, nur daß die Ausbeute sich verschlechterte und schließlich nur Milligramme betrug.

Es war hiermit ein neuer Weg zur Darstellung von 2-Methyl-β-Naphthochromon gefunden.

---

[27]) Private, bisher unveröffentlichte Mitteilung.

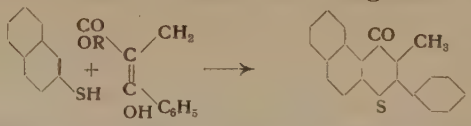
Thionaphthochromone.

Die Thionaphthochromone bilden eine Körperklasse, welche bisher noch wenig erforscht ist. Bekannt sind erst zwei Thionaphthochromone: α-Naphtho-1-thioflavon und β-Naphtho-1-thioflavon. Beide Verbindungen sind von Ruhemann[28]) entdeckt worden.

α-Naphtho-1-thioflavon ist von ihm durch sukzessive Behandlung der α-Naphthothiozimtsäure mit Phosphorpentachlorid und Chloraluminium dargestellt worden. Dieser Körper wurde von mir nach der Methode von Simonis und Petschek dargestellt, und zwar durch Einwirken von α-Thionaphthol auf Benzoylessigester. Die Reaktion verlief nach folgendem Schema:

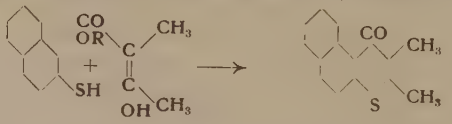
β-Naphtho-1-thioflavon erhielt Ruhemann[29]), indem er auf β-Naphthothiozimtsäure Phosphorpentachlorid und darauf Chloraluminium einwirken ließ.

Durch Kondensieren von β-Thionaphthol und Benzoylessigester erhielt ich diesen Körper nach folgendem Schema:

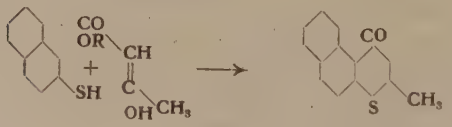


Ganz analog gestaltete sich der Aufbau von β-Naphtho-1-thio-2,3-Dimethylchromon aus Methylazetessigester und β-Thionaphthol (Schema 1) und von β-Naphtho-1-thio-2-methylchromon aus Azetessigester und β-Thionaphthol (Schema 2).

1.



2.

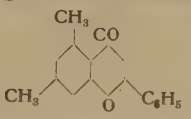


---

[28]) Ber. 47. 123. (1914.)
[29]) Ber. 47. 123. (1914.)

Spezieller Teil.

Darstellung von 5-7-Dimethylflavon.



10 g symmetrisches Xylenol werden in 10 g Benzoylessigester gelöst, und es wird soviel P_2O_5 nach und nach hinzugesetzt, bis ein dicker Brei entsteht; diesen erwärmt man langsam bis auf 140°, wobei heftiges Schäumen eintritt, und hält 15 Minuten auf dieser Temperatur. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser versetzt, die phosphorsaure Lösung ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verjagt. Es bleibt ein braunes Oel zurück, aus dem sich nach einiger Zeit feine Kristalle abscheiden.

5-7-Dimethylflavon kristallisiert aus Alkohol in Gestalt feiner Nadeln mit hellgelber Farbe, welche trotz mehrfachen Umkristallisierens nicht ganz farblos wurden. Man erhält das Flavon jedoch farblos, wenn man das durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte 5-7-Dimethylflavon in Azeton löst und viel Wasser hinzugibt, worauf das Flavon sofort farblos ausfällt.

Im Wasser ist 5-7-Dimethylflavon unlöslich, in Alkohol und Azeton leicht, in Aether schwer löslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos ohne sichtbare Fluoreszenz: eine Erscheinung, die sich bei methylierten Flavonen öfters findet, so beim 8-Methylflavon[30]). Sm. P. 142°.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1909 g Subst.: 0,5716 g CO_2 0,0953 g H_2O

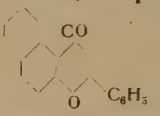
$C_{17}H_{14}O_2$ Ber. C. 81,27% H 5,57%

Gef. C 81,07% H 5,53%

---

[30]) Ber. 46. 2188. (1913.)

Darstellung von β-Naphthoflavon.



2 g Benzoylessigester und 5 g β-Naphthol wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, sodann in eine Kältemischung gestellt und allmählich soviel P_2O_5 hinzugegeben, bis ein dicker Brei entstand. Darauf wurde die Mischung langsam erhitzt, bei 160° trat starkes Schäumen ein und die Temperatur stieg ohne äußere Wärmezufuhr auf etwa 200°, das Reaktionsgemenge wurde einige Minuten auf dieser Temperatur gehalten, bis das Schäumen nachließ. Dann wurde mit etwa 1 Liter Wasser versetzt und mit viel Aether ausgeäthert. Es fielen schon nach Schütteln mit wenig 5 %iger Kalilauge unreine Kristalle aus, die gesondert abfiltriert wurden. Bei dem Nachwaschen des Aetherauszugs mit Wasser zur Entfernung der Kalilauge trat bereits eine starke Kristallabscheidung ein. Ausbeute 50 %.

β-Naphthoflavon kristallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 164° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Anilin, Chloroform, Benzol, Azeton, wenig löslich in Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnter und rauchender Salzsäure, schwer löslich in Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,49) und in Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,08).

β-Naphthoflavon färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure grün, seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und fluoresziert blau. Es ist sublimierbar. Im Gegensatz zu vielen anderen Chromonen bildet es kein Doppelsalz mit Sublimat.

In Uebereinstimmung mit allen bisher bekannten Flavonen reagiert es nicht mit NH_2OH unter Bildung von Oximen.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,1763 g Subst.: 0,5810 g CO_2 0,0688 g H_2O

$C_{19}H_{12}O_2$ Ber. C 83,82 % H 4,41 %

Gef. C 83,30 % H 4,39 %

Labiles Chlor-Additionsprodukt des β-Naphthoflavons.

1 g β-Naphthoflavon wird fein gepulvert und nach und nach unter Kochen am Rückflußkühler mit 75 g PCl_3 versetzt. Die Lösung färbt sich erst hellgrün, dann purpurrot. Sobald dieser Farbenumschlag eingetreten ist, unterbricht man das

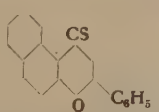
Kochen, bringt die Lösung in einem Vakuumexsikkator über Kali und konz. Schwefelsäure; durch dauerndes Absaugen wird die Lösung eingedampft, wobei voluminöse rote Massen ausfallen, während die Lösung farblos wird. Man verdampft bis zur Trockene, wobei der purpurrote Körper zurückbleibt, diesen läßt man noch einige Zeit im Exsikkator stehen, bis derselbe ausgetrocknet ist.

Zur Konstitutionserkennung wurde folgendermaßen verfahren: Der zurückbleibende chlorhaltige, purpurfarbige Körper wurde fein pulverisiert und mit absolutem Alkohol digeriert. Dabei trat ganz plötzlich — mit der Schnelligkeit einer Ionenreaktion — Entfärbung ein, der Alkohol färbte sich gelb, und zurück blieben statt der voluminösen purpurfarbigen Masse farblose Kristalle. Die Kristalle zeigten denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial. Durch Vermengen beider zeigte sich, daß der Schmelzpunkt sich nicht änderte, wodurch bewiesen ist, daß die erhaltenen Kristalle das Ausgangsmaterial waren.

Wie außerordentlich labil das Chlor an das Naphthoflavon gekettet ist, kann man durch folgenden Versuch zeigen:

Die nach der oben beschriebenen Methode hergestellte voluminöse purpurfarbene Masse, die in dem farblosen PCl_3 schwimmt, wird mit einigen Tropfen absolutem Alkohol versetzt, wobei sofort die purpurrote Farbe verschwindet und β-Naphthoflavon in farblosen Kristallen erhalten wird.

Darstellung von 4-Thio-β-Naphthoflavon.



5 g fein gepulvertes β-Naphthoflavon werden mit 6 g Phosphorpentasulfid innigst gemischt und langsam in einem Porzellantopf im Oelbad unter Rühren erwärmt, bis bei etwa 105° eine stürmische Reaktion vor sich geht und die Temperatur der Schmelze auf etwa 160° steigt. Man entfernt jetzt den Topf aus dem Bad und läßt erkalten; dabei erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer steinharten Masse. Diese wird fein gepulvert und mehrmals mit siedendem Benzol ausgezogen.

Da die gepulverte Masse sich nur schwer durch Benzol ausziehen läßt, ist es notwendig, längere Zeit am Rückflußkühler zu kochen, der Benzolauszug fluoresziert und sieht im

auffallenden Licht grün, im durchfallenden rot aus. Darauf wird das Benzol verjagt und der Rückstand aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Ausbeute 50 % der Theorie.

4-Thio-β-Naphthoflavon kristallisiert aus Alkohol in Prismen, die unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht blattgrüne Farbe haben; im auffallenden Licht hat der Kristallhaufen eine grünlich-rotbraun irisierende Farbe. Charakteristisch für den Körper ist sein starkes Fluoreszenzvermögen. Im Alkohol ist er schwer löslich mit roter Farbe, im auffallenden Licht nimmt man grüne Fluoreszenz wahr. Diese Fluoreszenz zeigt sich auch bei Gasglühlicht, während alle Chromone in konz. Schwefelsäure nur bei Tageslicht fluoreszieren, nicht aber bei künstlicher Beleuchtung. In Benzin und Aether löst es sich mit grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, was beim Erwärmen der Lösung besonders deutlich wird. In Anilin löst er sich rotbraun, in Benzol und Azeton weinrot, in allen drei Lösungsmitteln mit grüner Fluoreszenz. Im Wasser ist er unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 149°. 4-Thio-β-Naphthoflavon ist, im Gegensatz zu β-Naphthoflavon, nicht sublimierbar.

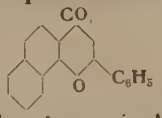
Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1863 g Subst.: 0,5412 g CO_2 0,0752 g H_2O

$C_{19}H_{12}SO$ Ber. C 79,17 % H 4,17 %

Gef. C 79,22 % H 4,53 %

α-Naphthoflavon.



3 g α-Naphthol werden in wenig Alkohol und 3 g Benzoylessigester gelöst und zu dieser Lösung wird unter starker Kühlung und unter Rühren soviel P_2O_5 hinzugetan, bis ein fester Brei entstanden ist. Dieser wird wieder unter kräftiger Rührung bis auf 140° erwärmt, wobei starkes Schäumen eintritt, und hält das Reaktionsprodukt solange auf dieser Temperatur, bis das Schäumen vorüber ist. Darauf läßt man abkühlen, gibt viel Wasser hinzu und äthert aus. Die ätherische Lösung wird wie gewöhnlich behandelt und der Aether verjagt.

Während man bei der Kondensation von Benzoylessigester mit β-Naphthol als Rohprodukt der Kondensation Kristalle

in guter Ausbeute erhalten hat, erzielt man bei der Kondensation mit α-Naphthol ein dunkelbraunes Oel, aus dem sich erst nach tagelangem Stehen in der Kälte Kristalle abscheiden. Die Kristalle erhält man nach der im allgemeinen Teil beschriebenen Methode der fraktionierten Lösung.

Ausbeute unter 0,2 % der Theorie.

α-Naphthoflavon scheidet sich aus Alkohol in Gestalt weißer Schuppen ab. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresziert grün. α-Naphthoflavon schmilzt bei 156°.

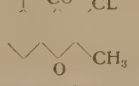
Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1810 g Subst.: 0,5540 g CO_2 0,0730 g H_2O

$C_{19}H_{12}O_2$, Ber. C 83,82 % H 4,41 %

Gef. C 83,50 % H 4,51 %

2-Methyl-3-Chlor-β-Naphthochromon.



6 g Chlorazetessigester wurden mit 30 g β-Naphthol innig vermengt und hierzu unter starker Kühlung durch eine Kältemischung 40 g P_2O_5 gegeben. Nachdem alles hinzugefügt war, wurde langsam auf 140° erwärmt und das Reaktionsprodukt, das sich in einen braunen Brei verwandelt hat, 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Bei der Erwärmung trat nur ein ganz geringes Schäumen ein. Nachdem man das Reaktionsprodukt auf unter 100° abgekühlt hatte, wurde Wasser hinzugegeben, ausgeäthert, der Aether solange mit 5 %iger Kalilauge geschüttelt, bis die wässerige Schicht alkalisch ablief und auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung eintrat. Darauf wurde die ätherische Schicht mehrmals mit Wasser ausgespült, getrocknet und der Aether verjagt. Hierbei blieb ein unreines Kristallgemenge zurück, das auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es zeigte sich, daß die hierbei ausfallenden Kristalle nicht einheitlich waren, und zwar gewahrte man, unter dem Mikroskop betrachtet, Nadeln und Schuppen. Durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Alkohol gelang es, die Nadeln, welche im Alkohol schwerer löslich sind als die Schuppen, zu isolieren. Es wurde nämlich ein Kristallgemenge erhalten, das bei erneutem fraktionierten Kristallisieren und Umkristallisieren seinen

Schmelzpunkt 227,5° nicht änderte. Unter dem Mikroskop zeigten sich nur feine Nadeln. Die Ausbeute ist wechselnd, aber immer äußerst gering. Aus 20 Kondensationen wurden 0,2 g reines Methyl-3-Chlor-β-Naphthochromon erhalten.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1515 g Subst.: 0,3847 g CO_2 0,0653 g H_2O

$C_{14}H_9O_2Cl$ Ber. C 69,12 % H 3,68 %

Gef. C 69,24 % H 4,12 %

Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,0587 g Subst.: 0,0232 g AgCl

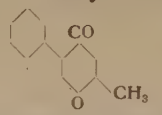
$C_{14}H_9O_2Cl$ Ber. 14,5 % Cl

Gef. 14,0 % Cl

Der erhaltene Körper zeigt, in konz. Schwefelsäure gelöst, grüne Fluoreszenz. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether mäßig löslich.

Weiter wurde versucht, den (bei der fraktionierten Kristallisation) leichter löslichen Körper identifizieren. Es gelang jedoch nicht, aus dem erhaltenen Kristallbrei durch Umkristallisieren einen einheitlichen Körper zu erhalten. Vielmehr ergab sich, daß der Kristallbrei aus mindestens zwei Körpern besteht, deren Trennung durch fraktionierte Kristallisation nicht möglich war, da sie in allen Lösungsmitteln fast gleich löslich sind.

Darstellung von 2-Methyl-β-Naphthochromon.



6 g Diazetessigester und 15 g β-Naphthol werden mit 1 ccm absolutem Alkohol verdünnt. Das Gemenge wird unter Rühren auf 80 g P_2O_5 getropft. Sollte die Reaktion zu stark gehen, so kühlt man von außen mit Eis. Man rührt stark, die Masse färbt sich dunkel und schäumt heftig. Nachdem alles zugesetzt ist, erwärmt man das Reaktionsprodukt 15 Minuten auf ungefähr 150° auf dem Sandbad, läßt auf etwa 90° erkalten und gibt (vorsichtig!) etwa 30 ccm Wasser hinzu. Man läßt vollkommen erkalten, schüttelt mit Aether aus, darauf solange mit 5 %iger Kalilauge zur Entfernung von unzersetztem Naphthol, bis die wässrige Lösung basisch reagiert, und darauf mit Wasser, bis die wässrige Lösung neutral abläuft. Dann wird die ätherische Lösung abgehoben und

mit Natronsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Aethers blieben 0,9 g bräunliche Kristalle zurück. Diese Kristalle sind aus Azeton leicht umkristallisierbar und man erhält sie in Form von farblosen Blättchen, wenn die aus Azeton umkristallisierten Kristalle erst mit Azeton und dann mit Aether nachgewaschen werden.

Die Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 165,5 °. Eine kleine Menge in konz. Schwefelsäure gelöst zeigte schöne blaue Fluoreszenz.

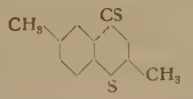
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,187 g Subst.: 0,5403 g CO_2 0,822 g H_2O

$C_{14}H_{10}O_2$ Ber. C 80,00 % H 4,76 %

Gef. C 79,80 % H 4,95 %

Darstellung von 2-6-Dimethyl-Dithiochromon.



Das Ausgangsmaterial, 2-6-Dimethyl-1-Thiochromon, wurde nach Angaben von Kehren und Simonis[31]) in folgender Weise dargestellt:

6 g Thiophenol werden in 6 g Azetessigester und 2 ccm absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Umrühren soviel P_2O_5 hinzu, bis die Masse fest wird, dann wird langsam bis auf 140 ° erwärmt und das Gemenge solange auf dieser Temperatur gehalten, bis das eingetretene Schäumen aufhört, läßt dann erkalten, versetzt mit Wasser und soviel Aetzkali, bis die Lösung nur noch ganz schwach sauer reagiert und ätherт aus. Der ätherische Auszug wird mit Wasser gewaschen und der Aether getrocknet und verjagt. Zurück bleiben Kristalle von 2-6-Dimethyl-1-Thiochromon.

Das auf diesem Wege erhaltene Produkt wurde aus verdünnter Phosphorsäure umkristallisiert und das reine 2-6-Dimethyl-1-Thiochromon in Anlehnung an die Vorschrift von Simonis und Elias[32]) weiterbehandelt.

0,6 g 2-6-Dimethyl-1-Thiochromon wurde mit der doppelten Menge fein pulverisiertem Phosphorpentasulfid innig gemengt und in einem Porzellantiegel im Anilinbad solange unter

---

[31]) Private, bisher unveröffentlichte Mitteilung.

[32]) Ber. 49. 778.

Umrühren erwärmt, bis unter starkem Schäumen eine heftige Reaktion eintritt. Die Wärmezufuhr wird jetzt so geregelt, daß die Temperatur des Reaktionsgemenges sich nicht ändert. Nach einiger Zeit hört das Schäumen auf, die Reaktion ist beendet.

Nun wird die erkaltete Schmelze fein pulverisiert und am Rückflußkühler mehrmals mit siedendem abs. Alkohol ausgezogen. Die einzelnen alkoholischen Auszüge werden vereinigt und durch eine Kältemischung gekühlt. Man versetzt jetzt die alkoholische Lösung mit Wasser, worauf sofort das 2-6-Dimethyl-Dithiochromon in Gestalt feiner Nadeln ausfällt.

Sie sind von gelbgrün irisierender Färbung. Ausbeute 40 %.

2-6-Dimethyl-Dithiochromon löst sich in Ligroin mit gelber Farbe. Filtrierpapier in diese Lösung gebracht färbt sich selbst in äußerst verdünnten Lösungen gelbgrün, welche Färbung durch Auswaschen nicht zu beseitigen ist. 2-6-Dimethyl-Dithiochromon löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und Azeton mit gelber Farbe unter grüner Fluoreszenz. Schmelzpunkt 111°.

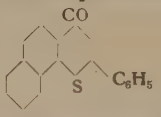
Die Analyse nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,1280 g Subst.: 0,2903 g Bariumsulfat

$C_{11}H_{10}O_2$ Ber. S 31,05 %

Gef. S 31,15 %

Kondensation von α-Thionaphthol mit Benzoylessigester zu α-Thionaphthoflavon.



Zu der Kondensation verwende man nur frisch bereitetes α-Thionaphthol, da dieser Körper sich leicht unter Ausscheidung voluminöser Massen zersetzt.

10 g α-Thionaphthol werden in 10 g Benzoylessigester und 3 ccm abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung durch eine Kältemischung soviel P_2O_5 unter eifrigem Rühren hinzugegeben, bis ein trockner Brei entsteht. Es wird dann langsam auf 140° erwärmt, wobei starkes Schäumen eintritt, läßt hierauf erkalten und versetzt mit Wasser. Während man jedoch bei der Kondensation von β-Naphthol mit Benzoylessigester die starksaure Lösung ausäthert, konnte ich dies

bei angeführter Kondensation nicht machen; man muß vielmehr die phosphorsaure Lösung solange mit Kaliumhydroxyd versetzen, bis sie nur ganz schwach sauer reagiert. Dann wird wie gewöhnlich ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether verjagt. Aus dem Oel gewinnt man die abgeschiedenen Kristalle des α-Naphtho-1-Thioflavons, indem man das Oel in wenig Aether löst und die zurückbleibenden Kristalle aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert.

α-Naphtho-1-Thioflavon wird so in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 182° erhalten, die unlöslich in Wasser sind, schwer löslich in Alkohol und Salzsäure, schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz.

Die Ausbeute ist sehr gering und wechselnd und beträgt etwa 0,2 % der Theorie.

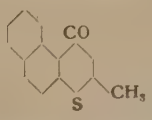
Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1901 g Subst.: 0,5498 g CO_2 0,0702 g H_2O

$C_{19}H_{12}OS$ Ber. C 79,19 % H 4,17 %

Gef. C 79,03 % H 4,11 %

2-Methyl-1-Thio-β-Naphthochromon.



9 g Azetessigester und 10 g β-Thionaphthol werden mit wenig abs. Alkohol gemischt. Nach Lösung des Thionaphthols gibt man portionsweise P_2O_5 unter Kühlung im Kältegemisch hinzu. Man wartet vor erneuter P_2O_5-Hinzugabe, bis das Reaktionsgemisch sich auf —10° abgekühlt hat, gibt dann soviel Phosphorpentoxyd hinzu, bis bei erneuter Zugabe des Oxyds keine Temperaturerhöhung mehr eintritt. Darauf wird das Reaktionsgemisch erwärmt, es beginnt bei 110° zu schäumen, bei 140° ist das Schäumen sehr stark. Man hält auf dieser Temperatur, bis dasselbe sich legt, läßt dann abkühlen. Wenn die Temperatur unter 100° gesunken ist, wird Wasser und festes Kaliumhydrat hinzugegeben, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert. Darauf wird ausgeäthert und die ätherische Lösung wie gewöhnlich weiterbehandelt.

Nach dem Verjagen des Aethers bleibt 2-Methyl-1-Thio-β-Naphthochromon in Gestalt feiner Kristalle zurück. Ausbeute etwa 15 % der Theorie.

2-Methyl-1-Thio-β-Naphthochromon scheidet sich aus Alkohol in Gestalt feiner Nadeln ab. Es ist schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Azeton, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz. 2-Methyl-1-Thio-β-Naphthochromon schmilzt bei 124 °.

Die Verbrennung lieferte folgende Werte:

0,1816 g Subst.: 0,4946 g CO_2 0,0801 g H_2O

$C_{14}H_{10}OS$ Ber. C 74,30 % H 4,46 %

Gef. C 74,30 % H 4,90 %

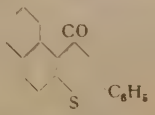
Die Schwefeluntersuchung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0,2069 g Subst.: 0,2063 g Bariumsulfat

$C_{14}H_{10}OS$ Ber. S 14,17 %

Gef. S 13,70 %

1-Thio-β-Naphthoflavon.



0 g Benzoylessigester und 10 g β-Thionaphthol werden ineinander gelöst und mit wenig abs. Alkohol versetzt und portionsweise mit P_2O_5 vermischt. Die zuerst weiße Mischung wird auf Zusatz von P_2O_5 gelblich und schließlich dickflüssig und braun. Wenn die Masse stark dickflüssig geworden ist, wird sie langsam erwärmt, bei 130 ° tritt starke Reaktion ein, erkennbar an heftigem Schäumen. Man hält das Reaktionsprodukt solange auf dieser Temperatur, bis das Schäumen aufgehört hat, und behandelt dann das Reaktionsprodukt genau wie bei 1-Thio-2-Methyl-Naphthochromon angegeben ist.

Ausbeute wechselnd und unter 1 % der Theorie.

1-Thio-β-Naphthoflavon kristallisiert aus Alkohol in Gestalt feiner Nadeln. Es ist schwer löslich in Aether, leicht löslich in Benzol und Azeton, schwer löslich in konz. Bromwasserstoffsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Sm. P. 155 ° Fluoreszenz.

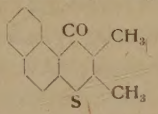
Die Verbrennung liefert folgende Werte:

0,1907 g Subst.: 0,5512 g CO_2 0,0710 g H_2O
$C_{19}H_{12}OS$ Ber. C 79,17 % H 4,17 %
Gef. C 78,88 % H 4,18 %

Die Schwefelbestimmung nach Carius lieferte folgendes Resultat:

0,2167 g Subst.: 0,1776 g Bariumsulfat
$C_{19}H_{12}OS$ Ber. S 11,12 %
Gef. S 11,22 %

2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphthochromon.



10 g β-Thionaphthol und 9 g Methylazetessigester werden mit etwas Alkohol vermischt, dann ineinander gelöst und nach dem Erkalten mit P_2O_5 versetzt. Die Masse wird dabei graubraun und entwickelt unangenehmen Dampf. Nachdem man genügend P_2O_5 hinzugesetzt hat, sieht die Masse dunkelbraun aus; sie wird nun vorsichtig auf dem Sandbad erhitzt. Bei 110° beginnt die Masse zu schäumen und wird dunkelrot. Nachdem dieselbe 10 Minuten auf Temperatur gehalten wurde, wird sie in kaltem Wasser gelöst, mit Kaliumhydrat neutralisiert, nach dem Neutralisieren ausgeäthert und die ätherische Lösung wie gewöhnlich behandelt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt das Thiochromon in Gestalt feiner Kristalle zurück.

Ausbeute 8 % der Theorie.

2-3-Dimethyl-1-Thio-β-Naphthochromon löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz. Es ist in Azeton leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49). Schmelzpunkt 157°.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1832 g Subst.: 0,4996 g CO_2 0,0666 g H_2O
$C_{15}H_{12}OS$ Ber. C 74,94 % H 5,03 %
Gef. C 74,50 % H 5,07 %

Die Schwefelbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,2028 g Subst.: 0,2002 g Bariumsulfat
$C_{15}H_{12}OS$ Ber. S 13,35 %
Gef. S 13,55 %

Darstellung von Additionsprodukten der Chromone.

1. Darstellung des salzsauren Salzes von 5-7-Dimethylflavon.

5-7-Dimethylflavon wird in Salzsäure vom spez. Gewicht 1,08, in welcher es schwer löslich ist, unter Kochen gelöst. Die Lösung wird durch Glaswolle filtriert, aus ihr scheiden sich beim Erkalten feine weiße Nadeln ab. Die Nadeln sind das salzsaure Hydrat des 5-7-Dimethylnaphthoflavons, welches dadurch zustande kommt, daß, wie bei den meisten Chromonen, 2 Moleküle des Chromons mit einem Teil Salzsäure und 2 Molekülen Wasser zusammentreten. Die Nadeln spalten an der Luft langsam, bei Gegenwart von Wasser sofort Salzsäure ab.

Das salzsaure Hydrat wurde wie folgt ermittelt: Die aus der erkalteten Salzsäure umkristallisierten Nadeln wurden durch ein gehärtetes Filter abfiltriert, sofort auf Ton gestrichen und sobald sie trocken waren in Wasser gebracht. Hierbei wurde sofort Salzsäure abgespalten, deren Gewicht durch Filtrieren mittels $^1/_{10}$ nor. Natriumkarbonat ermittelt wurde.

0,1828 g Subst.: haben 3,09 ccm $^1/_{10}$ nor. Natriumkarbonat verbraucht.

Ber. HCl 6,36 % für die Formel $(C_{17}H_{14}O_2)_2$ $2\,H_2O$. HCl
Gef. HCl 6,18 %

2. Auf dieselbe Weise wurde das chlorwasserstoffsaure Salz des 1-Thio-α-Naphthoflavons in Gestalt farbloser Nadeln erhalten. Es hat die Formel $2\,(C_{19}H_{12}OS)$ $2\,H_2O$, HCl

0,2373 g Subst.: 2,04 ccm $^1/_{10}$ nor. Natriumkarbonat verb.

Ber. HCl 5,61 %
Gef. HCl 5,46 %

3. β-Naphthoflavon, das in rauchender Salzsäure unlöslich ist, scheidet sich aus Bromwasserstoffsäure in Gestalt gelber Nadeln ab von der Formel

$(C_{19}H_{12}O_2)_2$ $2\,H_2O$; HBr.

0,1330 g Subst.: haben 2,04 ccm $^1/_{10}$ nor. Natriumkarbonat verbraucht.

Ber. HBr. 12,06 %
Gef. HBr. 12,25 %

Sowohl das salzsaure Salz des 1-Thio-α-Naphthoflavons, als auch das bromwasserstoffsaure Salz des β-Naphthoflavons zeigen dieselben Eigenschaften, wie das salzsaure Salz des 5, 7-Dimethylflavons.

Kurze Inhaltsangabe der Dissertation Schönberg.

Die vorliegende Arbeit liegt auf dem Gebiet der Chromonkondensationen, die nach Simonis aus β-Ketonsäureestern und Phenolen erfolgen. Als Phenole wurden verwandt: symmetrisches Xylenol, α-Naphthol und β-Naphthol, als Ester: Benzoylessigester, Chlorazetessigester, Azetessigester und Methylazetessigester.

In allen Fällen konnte die Bildung von Chromonen bzw. Flavonen und Naphthoflavonen festgestellt werden, deren Konstitution durch Darstellung geeigneter Derivate aufgeklärt wurde. Auch mit Thiochromonen befaßt sich die Arbeit insofern, daß als Phenolkomponenten die S-haltigen Verbindungen α-Thionaphthol und β-Thionaphthol verwendet wurden. Ferner wurden auch 4-Thiochromone und 1-4-Thiochromone dargestellt.

Eine Abweichung von der üblichen Kondensationsart wurde bei der Verwendung von Diazetessigester und β-Naphthol beobachtet.

Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß es mir gelang, fluoreszierende 1-Thiochromone darzustellen und damit zu beweisen, daß nicht nur der Pyron-, sondern auch der Penthiophenring ein Fluoresphor ist.

Weiter wurden labile Cl-Additionsprodukte, sowie bromwasserstoffsaure und salzsaure Salze dargestellt.

Schließlich konnte noch die Angabe Kostaneckis, daß die Flavone zur Oximbildung nicht fähig sind, an den hergestellten Flavonen und Naphthoflavonen erhärtet werden.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Schönberg, bin am 28. Oktober 1892 zu Berlin als Sohn des verstorbenen Landrichters Dr. jur. Alexander Schönberg geboren und evangelischer Konfession. Ich besuchte die Vorschule und das Realgymnasium zu Bonn, das ich Ostern 1912 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte ein Semester in Freiburg, drei Semester in Bonn und ein Semester in Berlin. Am 1. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Heer ein und kam im September an die Front im Westen. Im März 1916 wurde ich zum Leutnant d. Res. des Kaiser-Alexander-Garde-Grenadier-Regiments No. 1 befördert. Infolge eines Kopfprellschusses, den ich in der ersten Sommeschlacht erhielt, wurde ich frontdienstunfähig und in der Heimat verwendet. Als Offizier beim Stab des stellvertretenden Generalkommandos des Gardekorps war es mir möglich, in Berlin mein Studium zu beenden.

Meinen verehrten Lehrern, den Herren Professoren Anschütz, Bumke, Bühler, Drucker, Franzen, Gabriel, Gattermann, Gmelin, Großmann, Heffter, Himstedt, Kayser, Nernst, Reesenegger, Riehl, Rimbach, Rosenheim, Rubens, Schneider, Simonis, Wichelhaus danke ich hiermit auf das herzlichste.